

**\* МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

**Учреждение образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы»**

**Лекции по дисциплине**

**“ХИМИЯ”**



**Лектор:**  
Старший преподаватель



**Землянская Наталья Викторовна**

Гродно, 2021

## ЛЕКЦИЯ № 2

# ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



**Предмет физической химии** – химические процессы и сопровождающие их физические явления, различные виды энергии, которые сопровождают изменение состояния веществ.

**Разделы физической химии:**

1. Термодинамика
2. Фазы переменного состава (растворы, расплавы)
3. Химическое равновесие
4. Химическая кинетика (скорость химической реакции)
5. Теория катализа
6. Электрохимия

Раздел химии, изучающий энергетику и направление химических реакций, называется **термодинамикой** (ТД).

Приоритет в открытии и разработке ТД принадлежит нем. врачу Майеру и англ. уч. Джоулю, которые показали, что **теплота и работа** могут взаимно превращаться друг в друга и являются 2-мя различными способами передачи энергии

Роберт  
Майер



Джеймс  
Джоуль



**ТД** – это наука, изучающая связь между тепловой энергией (**Q**) и другими видами энергии (например, работой).

**Химическая ТД** изучает энергетические процессы химических реакций.

Важно при этом знать, что ТД изучает:

1. Термодинамические характеристики систем.
2. Возможность и направление самопроизвольных процессов.
3. ТД не рассматривает динамику процесса во времени, она изучает конечный результат, которым в классической ТД является равновесие со средой.

**Равновесие** характеризуется **неизменностью параметров во времени**.

# Основные понятия ТД

**Энергия системы** – общая количественная мера движения материи.

**Система** – любой объект природы, отделенный от других объектов границей раздела.

**!Что не является системой – является внешней средой**

## КЛАССИФИКАЦИЯ СИСТЕМ

(по отношению к окружающей среде)

Изолированные

не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией

Закрытые

обмениваются с окружающей средой **энергией**

Открытые

обмениваются с окружающей средой **веществом и энергией**

## КЛАССИФИКАЦИЯ СИСТЕМ

(по строению)

Гомогенные (однородные)

нет границы раздела фаз

Гетерогенные (неоднородные)

имеют границы раздела фаз

# Основные понятия ТД

**ТД процессы**  
(по конечному  
результату)

Разомкнутые

Циклические

**ТД процессы**  
(по механизму)

Самопроизвольные

Вынужденные

**ТД процессы**  
(по характеру  
взаимодействия с  
окружающей средой)

Обратимые

нет изменений в окружающей среде

Необратимые

изменяют окружающую среду

**ТД процессы**  
(по условиям  
проведения)

Изотермические

$\Delta t = 0$

Изобарные

$\Delta P = 0$

Изохорные

$\Delta V = 0$

Адиабатические

$\Delta Q = 0$

(без обмена энергией)

# ТД ПАРАМЕТРЫ

**ТД параметры** – характеризуют состояние системы.

Состояние  
системы

– совокупность физических и химических свойств, характеризующих систему.

Термодинамические (ТД)  
параметры:

**T** – температура;  
**P** – давление;  
**V** – объём;  
**C** – состав (концентрация).

**Термодинамический (ТД) процесс** –  
всякое изменение в  
системе, связанное с  
изменением хотя бы  
одного параметра.

**Интенсивные П.:** величина не зависит от количества вещества  
(**T, P, C<sub>M</sub>**)

**Экстенсивные П.:** величина зависит от количества вещества  
(**m, V**)

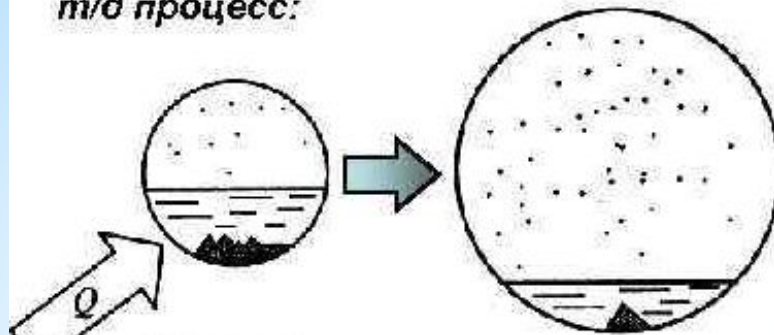
**ТД параметры** системы связаны между собой функциями

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

**P** – давление газа,  
**V** – объём,  
**m** – масса газа,  
**M** – молярная масса,  
**T** – температура (К),  
**R** – универсальная  
газовая постоянная

Те из функций, которые не зависят от данного состояния называются функциями состояния **ТС**.  
Они однозначно характеризуют состояние системы.

т/д процесс:



$(P_1, V_1, T_1)$

начальное  
состояние (1)

$(P_2, V_2, T_2)$

конечное  
состояние (2)

Состояние системы -  
набор параметров  $(P, V, T)$

Процесс - изменение  
состояния системы

изохорный ( $V = \text{const}$ )  
изобарный ( $P = \text{const}$ )  
изотермический ( $T = \text{const}$ )  
адиабатный ( $Q = \text{const}$ )

**Функции состояния  
системы:**

внутренняя  
энергия  
 $U$

энтальпия  
 $H$

энтропия  
 $S$

энергия  
Гиббса  
 $G$

Т/Д функции, значения которых зависят только от начального и конечного состояний системы и не зависят от пути процесса.

**Стандартное состояние**

при  $P = 101325$  Па и любой  $T$

**Стандартные условия**

при  $P = 101325$  Па,  $T = 298$  К,  $V = 22,4$  л



В любом процессе соблюдается **ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ** – первое начало термодинамики.

Напомним, что энергия – это способность совершать работу.

**Работа (A)** – это энергия, передающаяся за счет упорядоченного движения элементов системы и окружающей среды.

**Теплота (Q)** – это энергия, передаваемая за счет хаотичного движения элементов системы.

**Внутренняя энергия (U)** – это суммарная кинетическая энергия движения молекул тела и потенциальная энергия их взаимодействия энергия. В изолированной системе  $(U) = \text{const}$  и не зависит относительно внешнего объекта.

$$Q = \Delta U + A$$

**Количество теплоты Q**, полученное системой, расходуется на изменение **внутренней энергий  $\Delta U$**  и совершение **работы A** против внешних сил.

**!** Следует отметить, что ни **Q**, ни **A** не являются ТД функциями состояния системы, т.к. зависят от ТД параметров системы, а также от начального и конечного состояния.

Химические процессы, как правило, протекают при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ , **изобарный процесс**).

Для **изобарного процесса** работа против внешних сил равна произведению давления на изменение объема системы:

$$A = P \cdot \Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + A$$

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

Сумму

$$U + pV = H$$

называют **энтальпией**.

**Энтальпия (H)** является термодинамической функцией. Её рассматривают, как теплосодержание ТД системы.

Для **изобарного процесса** тепловой эффект реакции есть изменение **энтальпии**:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

**Для изохорного процесса**, изменения объёма не происходит, работа расширения равна нулю, поэтому:

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$$

**Тепловой эффект при изохорном процессе – есть изменение внутренней энергии системы.**

Поскольку большинство реакций происходит при постоянном давлении (изобарный процесс), то энергетический эффект реакции оценивают изменением энтальпии системы.

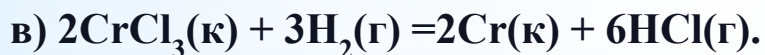
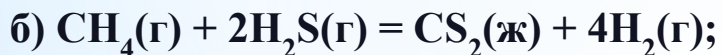
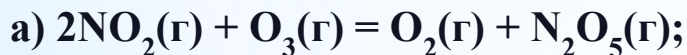
*Связь между изобарным и изохорным тепловыми эффектами:*

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad \text{или} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

(следует из уравнения Менделеева-Клапейрона  $P\Delta V = \Delta nRT$ )

$\Delta n$  – изменение числа моль газообразных веществ в результате протекания реакции (процесса);  $R = 8,314$  Дж/(моль · К).

**Пример:** Определить  $\Delta n$  в реакциях:



***Решение.***

а)  $\Delta n = (1 + 1) - (2 + 1) = -1;$

б)  $\Delta n = 4 - (1 + 2) = 1;$

в)  $\Delta n = 6 - 3 = 3.$

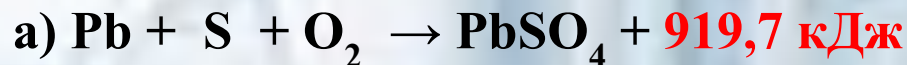
***При расчёте  $\Delta n$  число моль жидких и твёрдых веществ не учитывают!***

Тепловые эффекты реакций определяют как экспериментально (калориметрическим методом), так и с помощью термохимических расчетов.

В основе термохимических расчетов лежит **ЗАКОН ГЕССА**, (сформулированный в 1840г академиком Петербургской академии наук, врачом по образованию):

**ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ НЕ ЗАВИСИТ ОТ ПУТИ, ПО КОТОРОМУ ПРОХОДИТ ПРОЦЕСС, А ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ ТОЛЬКО НАЧАЛЬНЫМ И КОНЕЧНЫМ СОСТОЯНИЕМ СИСТЕМЫ.**

Например:



$$Q (\text{а}) = Q (\text{б}) + Q (\text{в})$$

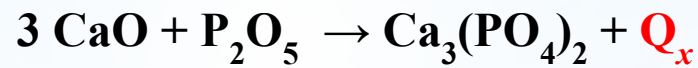
*Из закона Гесса вытекает ряд следствий, которые важны для термохимических расчетов:*

**ПЕРВОЕ СЛЕДСТВИЕ:**

Тепловой эффект реакции (энтальпия хим. реакции) равен сумме теплот образования ( $\Delta H^0_{\text{обр. 298}}$ ) продуктов реакций за вычетом суммы стандартных теплот образования исходных веществ с учетом их стехиометрических количеств.

$$\Delta H = \sum \Delta H^0_{\text{обр. 298}}(\text{прод. р-ции}) - \sum \Delta H^0_{\text{обр. 298}}(\text{исх. в-в})$$

Например:



$$Q_x = Q_{\text{обр}} \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - (Q_{\text{обр}} 3 \text{CaO} + Q_{\text{обр}} \text{P}_2\text{O}_5)$$

4112                      3 \* 635,5                      1489,5

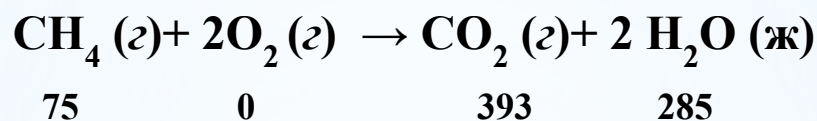
$$Q_x = 716,9 \text{ кДж/моль}$$

## ***ВТОРОЕ СЛЕДСТВИЕ:***

**Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ ( $\Delta H_{\text{сгор.}}$ ) за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакций.**

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{сгор.298(исх.в-в)}}^0 - \sum \Delta H_{\text{сгор.298(прод.р-ций)}}^0$$

**Например:**



$$\Delta H (\text{CH}_4) = (393 + 2 * 285) - 75 = 890 \text{ кДж/моль}$$

Под стандартной теплотой образования  $H^0_{обр, 298}$  понимают тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых веществ при стандартных условиях

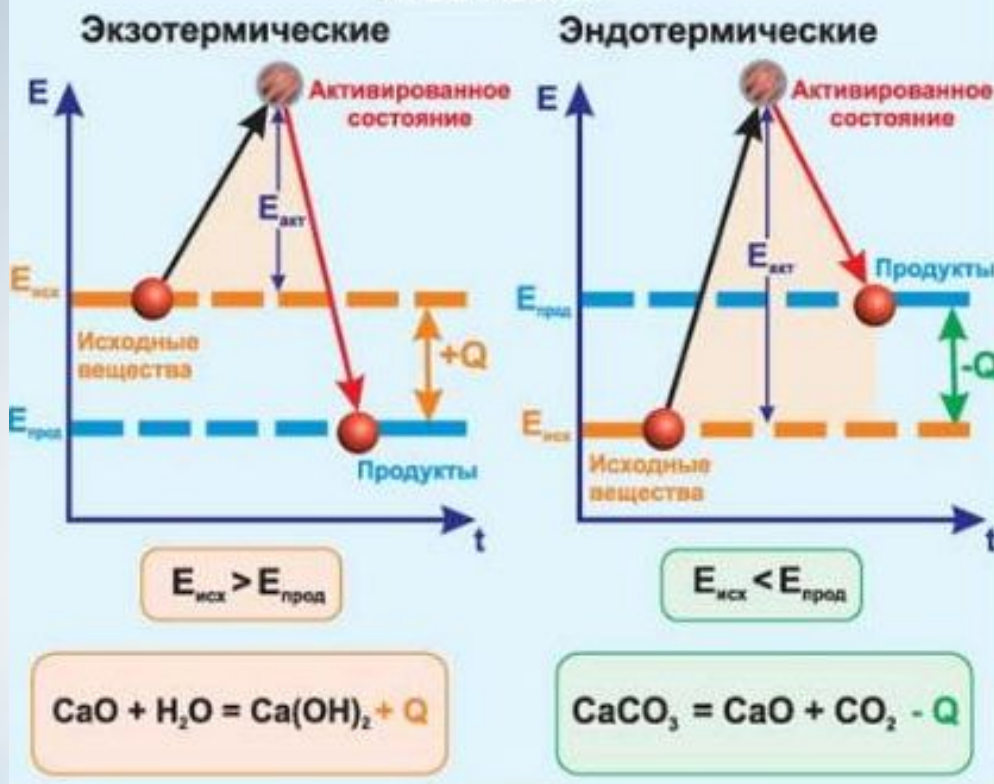
$$T = 298^0\text{K} (25^0\text{C}) \text{ и } P = 101,3 \text{ кПа, } 1 \text{ атм., } 760 \text{ мм.рт.ст.}$$

Под стандартной теплотой сгорания  $H^0_{гор}$  понимают тепловой эффект сгорания 1 моль вещества до продуктов окисления при тех же стандартных условиях.

Значения стандартных теплот образования и сгорания для многих веществ определены и сведены в справочные таблицы. Пользуясь ими можно рассчитывать тепловые эффекты для разнообразных реакций, а так же определять энергию химических связей, фазовых переходов, теплот растворения, гидратации, сольватации.



## РЕАКЦИИ



Химические реакции, протекающие с выделением теплоты называются **экзотермическими**.

При этом энтальпия уменьшается, значение  $\Delta H$  отрицательно ( $\Delta H < 0$ ).

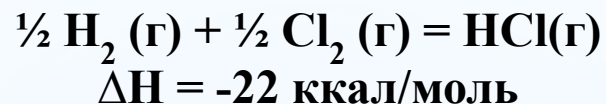
Химические реакции, протекающие с поглощением теплоты называются **эндотермическими**.

Энтальпия увеличивается  $\Delta H > 0$ .

*В термодинамике теплота, поглощённая системой, считается положительной, а выделенная – отрицательной!*



Запись химической реакции с указанием теплового эффекта называется  
**ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЕМ:**



В термохимических уравнениях указывается агрегатное состояние веществ, а также их модификация.



Для решения вопросов о направлении химической реакции используют **второе начало термодинамики**. Основоположителем считается французский физик Карно (1840).

Он исследовал превращение теплоты в работу и сделал вывод, что **в тепловых машинах количество теплоты полученное от теплоисточника не может полностью переходить в работу, часть ее рассеивается, т.е. передается холодильнику**.

Карно вывел КПД – это отношение полезной работы к начальной. КПД тепловой машины не зависит от природы, а определяется только интервалом температур.



Формулировка химика Клаузиуса 1850 г.

**Теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более нагретому телу.**



Формулировка Томпсона 1851 г.

**Вечный двигатель второго рода, в котором теплота сообщаемая системе превращается в работу, невозможен.**

**Вывод:**

**ПРОТЕКАНИЕ САМОПРОИЗВОЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ СОПРОВОЖДАЕТСЯ РАССЕЙВАНИЕМ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ.**

Для характеристики рассеянной энергии в 1865 г Роберт Клаузиус ввел понятие – **энтропия  $\Delta S$  – функция состояния системы.**

$$\Delta S = Q/T \text{ (КДж/моль} \cdot \text{К)}$$

Часть теплоты идет на совершение работы, а вторая часть является обесцененной или связанной (она не превращается в работу, а рассеивается).  **$\Delta S$  – величина рассеянной работы.**

Необходимо учитывать факторы, способствующие самопроизвольному течению реакции, так как частицам присуще стремление к беспорядочному хаотичному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние.

**Мерой неупорядоченности или вероятности состояния служит функция – энтропия, она пропорциональна логарифму вероятности нахождения вещества в данном состоянии. Чем больше неупорядоченность системы, тем выше вероятность состояния, тем больше энтропия.**



Физический смысл энтропии был дан членом Венской АН Людвигом Больцманом, который в 1872г. представил в виде уравнения второе начало термодинамики:

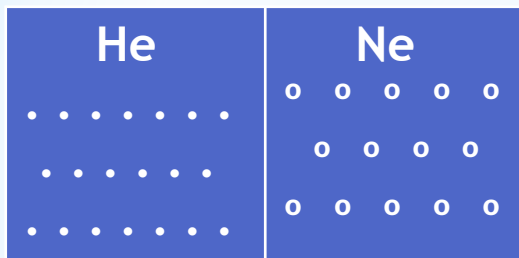
$$S = K \cdot \ln W$$

где:  $K = R / N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К

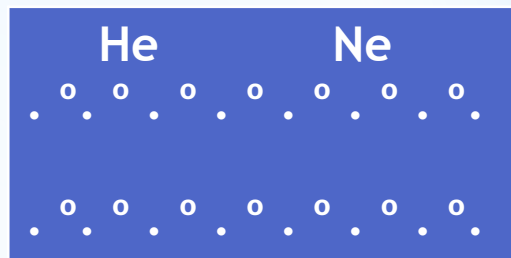
$W$  - термодинамическая вероятность.

**Термодинамическая вероятность показывает число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию.**

Например, если удалить перегородку, разделяющую две изолированные системы, не изменяя внутреннюю энергию, то происходит самопроизвольное равномерное распределение молекул по всему объему системы.



$W_1$



$W_2$

В этом процессе происходит переход системы из менее вероятного состояния  $W_1$ , когда молекулы находятся в разных частях системы, в более вероятное  $W_2$ , где молекулы равномерно распределены по всему объему.

$$S = S_2 - S_1 = K \cdot \ln W_2 / W_1$$
$$W_2 > W_1 \rightarrow \Delta S > 0.$$

Энтропия возрастает во всех процессах, что сопровождается усилением беспорядочного движения частиц (нагревание, увеличение  $V$ , измельчение и т.д.). Энтропию вещества, отнесенную к стандартным условиям, называют стандартной энтропией ( $\Delta S^0_{298}$ ).

Изменение энтропии можно рассчитать, применяя 1 следствие из закона Гесса:

$$\Delta S = \sum S^0_{298 \text{ прод. р-ции}} - \sum S^0_{298 \text{ исх. в-в.}}$$

**Критерием самопроизвольного протекания процесса является энергия Гиббса.**

**Направление химических реакций определяется одновременным действием двух факторов:**

- 1) тенденцией системы перейти в состояние с наименьшей внутренней энергией и**
- 2) тенденцией к увеличению степени неупорядоченности системы.**

**Истинным критерием направления процесса является определение соотношения энтальпийного и энтропийного факторов. Разность между данными величинами называется изобарно – изотермическим потенциалом или **энергией Гиббса  $\Delta G$** :**

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S} \text{ Дж/моль (p; V - const)}$$



По изменению энергии Гиббса можно судить о возможности протекания процесса.

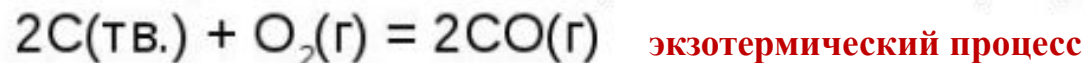
$\Delta G > 0$ , то самопроизвольного протекания процесса не происходит,

$\Delta G < 0$  происходит самопроизвольный процесс,

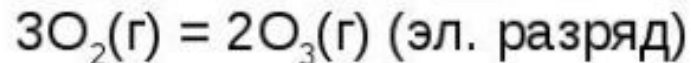
$\Delta G = 0$ , наступает химическое равновесие.

Например:

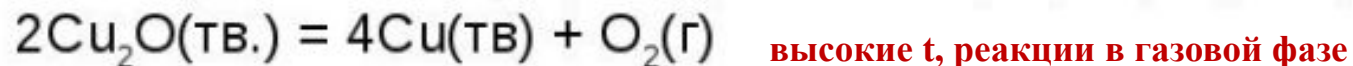
$\Delta H < 0, \Delta S > 0$  – самопроизвольный процесс.



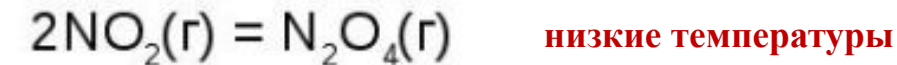
$\Delta H > 0, \Delta S < 0$  – несамопроизвольный процесс.



$\Delta H > 0, \Delta S > 0$  – процесс протекает при  $|\Delta H| < |T\Delta S|$



$\Delta H < 0, \Delta S < 0$  – процесс протекает при  $|\Delta H| > |T\Delta S|$



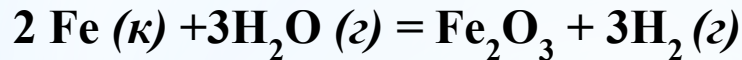
При расчетах используется стандартный изобарно–изотермический потенциал  $\Delta G^0_{\text{обр.298}}$ , т.е. изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль соединения из простых веществ при стандартных условиях:

$$\Delta G^0_{298} = \sum n \Delta G^0_{298 \text{ прод. р-ции.}} - \sum n \Delta G^0_{298 \text{ исх. в-в.}}$$

## ПОДВЕДЁМ ИТОГ:

**ТД функции состояния системы** могут быть рассчитаны по общей схеме:

**ТД функция (хим. реакции) =  $\Sigma$  ТД функции (продуктов) -  $\Sigma$  ТД функции (реагентов)**



$H^{\circ}_{обр}$	0	-241 820	-822 200	0	Дж/моль
-------------------	---	----------	----------	---	---------

$S^{\circ}_{обр}$	27.1	-188.7	-87.4	130.5	Дж/моль·К
-------------------	------	--------	-------	-------	-----------

$$\Delta H^{\circ}(\text{хим.реакции}) = -822\,200 - (-3 \cdot 241\,820) = -96\,740 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^{\circ} = 87.4 + 130.5 - (27.1 \cdot 2 + 188.7 \cdot 3) = -141.7 \text{ кДж}$$

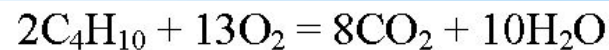
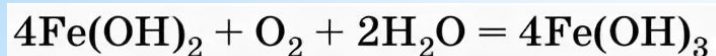
$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G^{\circ} = -96\,740 - 298 \cdot (-141.7) = -54.5$$

Изобарный потенциал  $G$  отрицательный, значит при 25<sup>0</sup>С идет процесс окисления железа

**Химическая кинетика** – учение о скорости химических реакций и зависимости ее от различных факторов – природы и концентрации реагирующих веществ, давления, температуры, катализаторов.

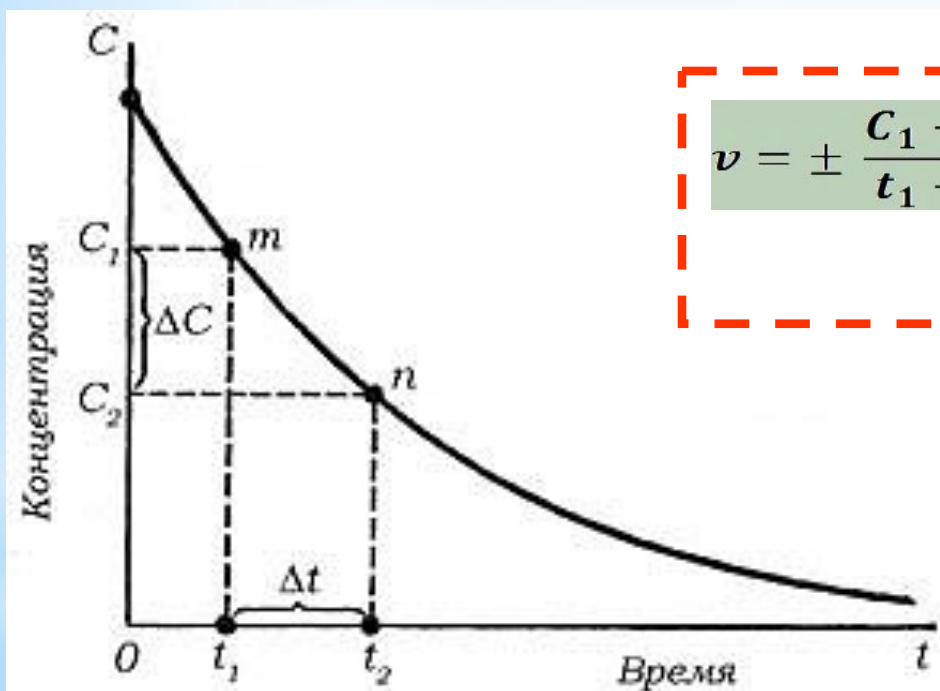
Управление химическим процессом является главной задачей химической кинетики.



**Ржавление железа** – реакция длящаяся годы, тогда как горение бутана в пламени горелки занимает доли секунды.

**Скорость реакции** – изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

За промежуток времени  $\Delta t = t_2 - t_1$  концентрация реагирующих веществ уменьшается на  $-\Delta C = C_1 - C_2$ . Отсюда следует, что скорость реакции может быть установлена лишь для определенного промежутка времени. Откуда **средняя скорость реакции**  $v$  определяется по формуле:



$$v = \pm \frac{C_1 - C_2}{t_1 - t_2} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

МОЛЬ/Л·С

По реагирующему веществу

$$v = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

По продукту реакции

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Знак (+) используют, если скорость определяют по продукту, а (-) – если по исходному веществу

Т.к. скорость химической реакции все время изменяется, то в химической кинетике рассматривают только **истинную скорость реакции**  $v$ , понимая по ней скорость в данный момент времени.

Например:

$$v = \pm \frac{C_1 - C_2}{t_1 - t_2} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

МОЛЬ/Л·С

$$C_1 = 1 \text{ моль/л}$$
$$C_2 = 0,6 \text{ моль/л}$$
$$t_2 = 4 \text{ с}$$

$$v = (1-0,6)/4 = 0,1 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

# Факторы, влияющие на скорость химической реакции

природа реагирующих веществ

концентрация реагирующих  
веществ

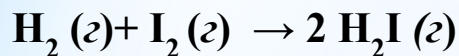
температура

площадь поверхности  
соприкосновения

катализатор, ингибитор

## Все реакции делятся на

**Гомогенные**  
(реагенты находятся  
в одной фазе)



*Скорость гомогенной реакции определяется как изменение концентрации одного из веществ в единицу времени:*

В единице  $V$  (для гомогенной)

$$v_{\text{гомоген}} = \frac{\Delta C}{\Delta t \cdot V} \left[ \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{л}} \right]$$

**Гетерогенные**  
(реагенты находятся  
в разных фазах)



*Скорость гетерогенной реакции определяется как изменение количества вещества в единицу времени на единице поверхности:*

На единице поверхности соприкосновения веществ  $S$  (для гетерогенной)

$$v_{\text{гетероген}} = \frac{\Delta C}{\Delta t \cdot S} \left[ \frac{\text{моль}}{\text{мин} \cdot \text{см}^2} \right]$$



Основной закон химической кинетики – **ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС** (описывает влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции):

**“СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ПРЯМО ПРОПОРЦИОНАЛЬНА ПРОИЗВЕДЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГЕНТОВ ВОЗВЕДЁННЫХ В СТЕПЕНЬ, РАВНУЮ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМ КОЭФФИЦИЕНТАМ”**



$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

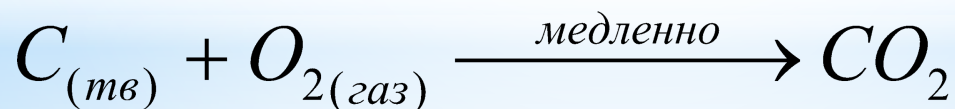
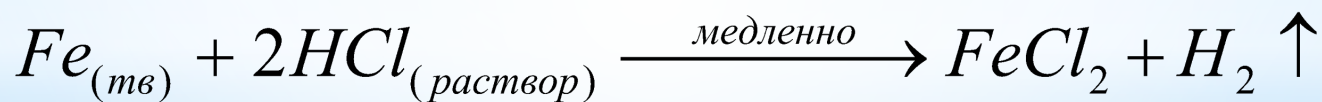
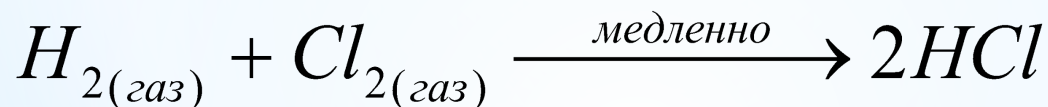
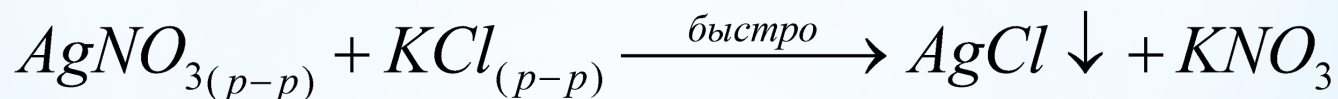
Кинетическое уравнение  
реакции

где  $k$  – константа скорости химической реакции; зависит от температуры, природы реагирующих веществ, но не зависит от концентрации;

$k$  равна скорости реакции при концентрациях всех реагирующих веществ 1 моль/л.

## Природу реагирующих веществ учитывает константа скорости реакции $k$

Реакции между молекулами протекают обычно медленно, между ионами и радикалами – быстро:



# Влияние температуры

Зависимость скорости реакции от температуры описывается правилом **ВАНТ-ГОФФА**

**“При повышении температуры на  $10^{\circ}\text{C}$  скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза”**

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Где  $v_{t_2}$  – скорость химической реакции при температуре на  $10^{\circ}\text{C}$  выше, чем начальная скорость  $v_{t_1}$

$\gamma$  – коэффициент Вант–Гоффа (температурный коэффициент реакции,  $\gamma = 2-4$ )

$t_2$  – температура на  $10^{\circ}\text{C}$  выше, чем начальная температура  $t_1$

**Например** При  $\gamma = 2$  и повышении температуры на  $100^{\circ}\text{C}$ , то скорость реакции увеличится в 1024 раза:

Скорость реакции обратно пропорциональна времени протекания реакции.

$$\frac{\tau_{t_2}}{\tau_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Некая реакция при  $t = 20^\circ\text{C}$  заканчивается за 60 минут. При  $t = 40^\circ\text{C}$  заканчивается за 15 минут

а) При какой  $t$  реакция закончится за 3,75 минут.

б) За какое время реакция закончится при  $80^\circ\text{C}$ ?

$$\frac{\tau_{t_2}}{\tau_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

$$\frac{60 \text{ мин}}{15 \text{ мин}} = \gamma^{\frac{40^\circ - 20^\circ}{10}} \quad \frac{60}{15} = \gamma^{\frac{20}{10}} \quad \gamma^2$$

$$\text{а) } \frac{60}{3,75} = \gamma^{\frac{t_3 - 20}{10}} \quad 16 = \gamma^{\frac{t_3 - 20}{10}}$$

$$16 = 2^4 \quad 2^4 = 2^{\frac{t_3 - 20}{10}} \quad \frac{t_3 - 20}{10} = 4$$

$$t_3 - 20 = 40 \quad t_3 = 60^\circ\text{C}$$

$$\text{б) } \frac{60}{\tau_4} = 2^6 \quad \frac{60}{\tau_4} = 64$$

$$\tau_4 = \frac{60}{64} = \frac{15}{16} = 0,9375 \text{ мин}$$

**Правило Вант-Гоффа**, справедливо только для узкого интервала температур. Точная зависимость константы скорости от температуры выражается **уравнением Аррениуса**:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$k$  – константа скорости реакции;

$A$  – константа, не зависящая от температуры;

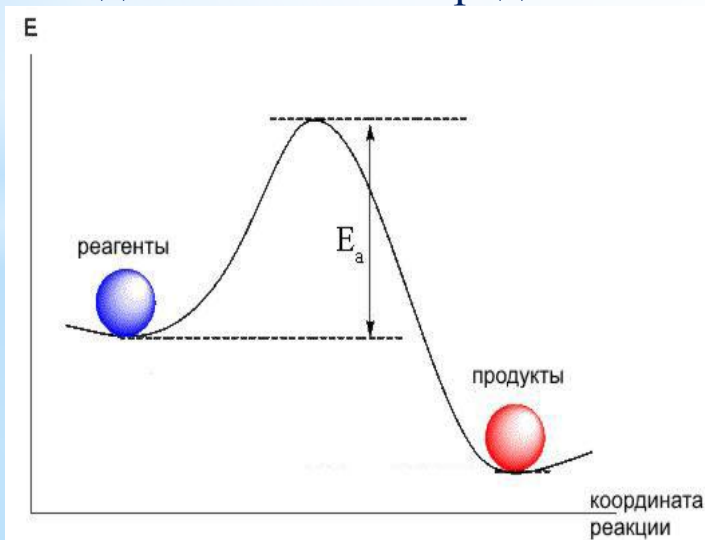
$R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8,31$  Дж/К моль);

$e$  – основание натурального логарифма ( $e = 2,72$ );

$T$  – абсолютная температура;

$E_a$  – энергия активации реакции

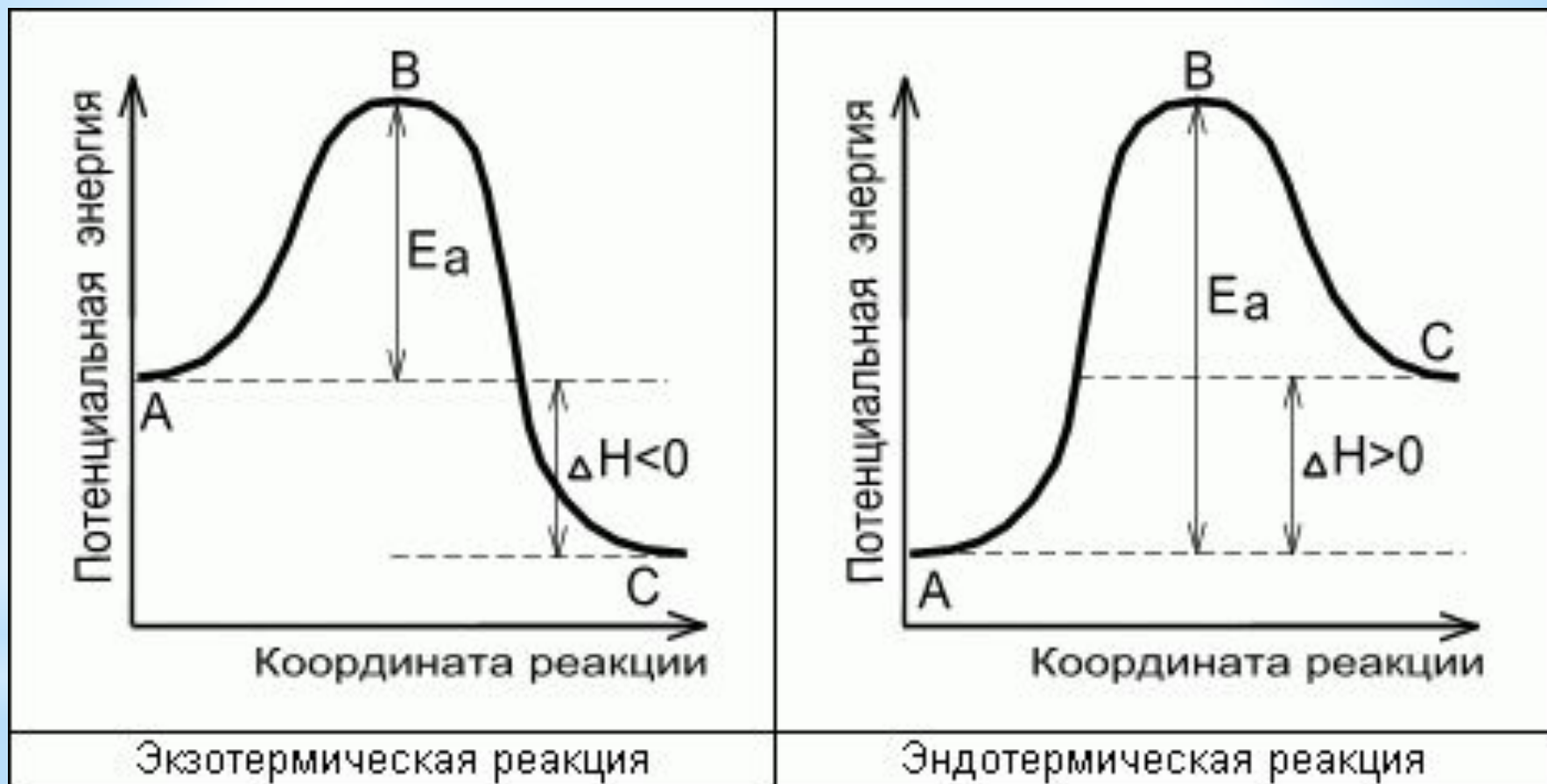
**Энергия активации ( $E_a$ )** – это та дополнительная энергия, которую нужно передать системе для начала химической реакции. Для различных реакций  $E_a$  находится обычно в пределах от 10 до 100 кДж/моль.



$E_a$  определяется свойствами реагирующих частиц, их энергетическим состоянием

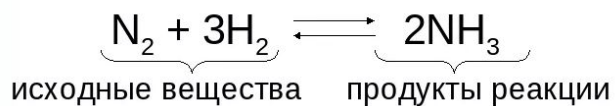
Чем выше энергетический барьер тем сильнее растёт скорость реакции с повышением температуры.

# Энергетические диаграммы реакций

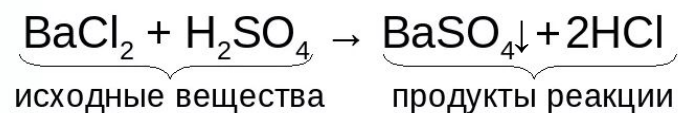


## Реакции делятся на

**Обратимые**  
(одновременно протекают  
в 2-х противоположных  
направлениях)

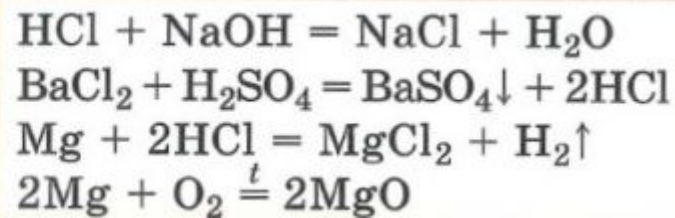


**Необратимые**  
(протекают только в одном  
направлении)



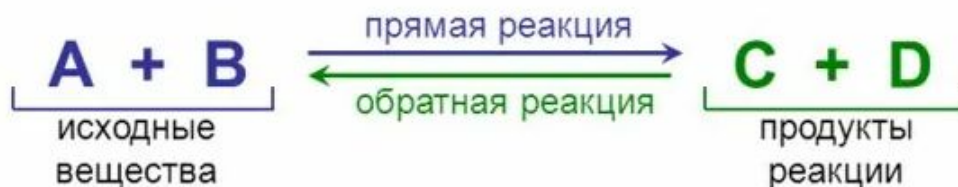
### Признаки необратимой реакции

Образуются малодиссоциирующие соединения  
Образуется осадок  
Образуется газ  
Выделяется большое количество энергии



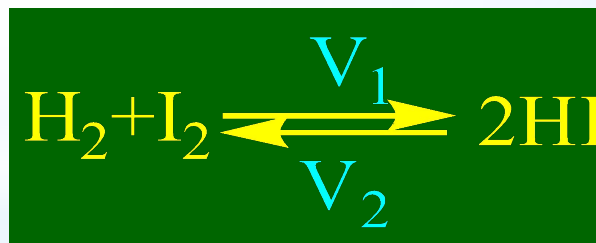
# Химическое равновесие

Схема **обратимой** химической реакции:



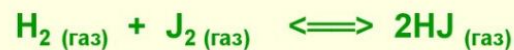
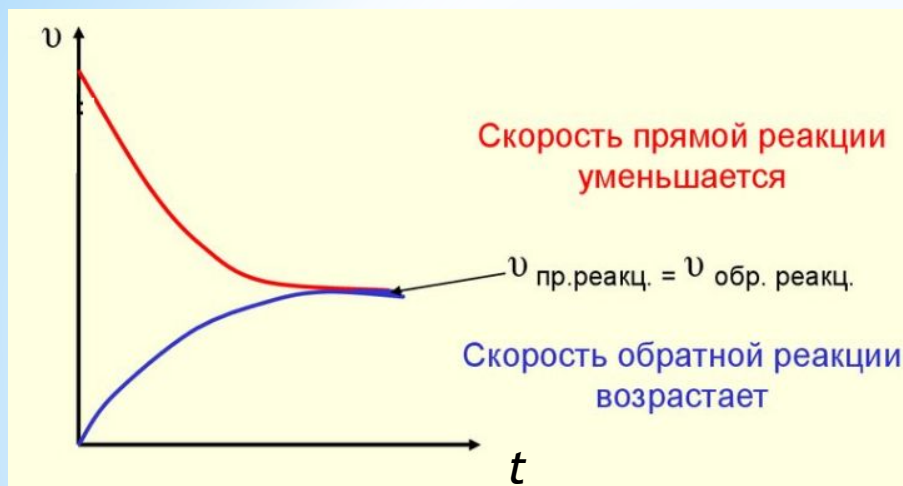
Состояние системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, называется **химическим равновесием**.

$$\begin{array}{ccc} \rightarrow & & \rightarrow \\ v_1 & = & v_2 \end{array}$$





# СХЕМА МЕХАНИЗМА УСТАНОВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ



$$v_{\text{прямой реакции}} = K_{\text{прямой реакции}} \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{J}_2)$$

$$v_{\text{обратной реакции}} = K_{\text{обратной реакции}} \cdot c(\text{HJ})^2$$

$$K_{\text{прямой реакции}} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{J}_2] = K_{\text{обратной реакции}} \cdot [\text{HJ}]^2$$

$$K = \frac{k_{\text{пр.реакц.}}}{k_{\text{обр.реакц.}}} = \frac{[\text{HJ}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{J}_2]}$$

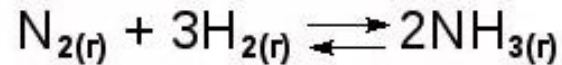
Состояние химического равновесия характеризуется постоянной величиной для данных условий –  $K$  равновесия.

**Константа равновесия** равна отношению концентрации продукта реакции к произведению концентраций исходных веществ, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов.

$K_{\text{р}}$  не зависит от концентрации веществ. Зависит от природы и температуры.

# КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЙ В ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

## ■ Гомогенная система



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$$

$$K_p = K_c (RT)^{-2} = \frac{K_c}{R^2 T^2}$$

## ■ Гетерогенная система



$$K_c = [\text{CO}_2]$$

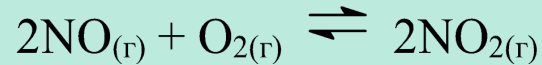
$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

Концентрации твердых веществ считают неизменными и в выражение  $K_p$  не включают.

**$K_c$  и  $K_p$**  – константа химического равновесия реакции

## Примеры решения задач

Вычислите равновесные концентрации  $[\text{NO}]$  и  $[\text{O}_2]$  и константу равновесия реакции



если исходные концентрации  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$  составляют по 0,08 моль/л, а равновесная концентрация  $[\text{NO}_2]$  равна 0,06 моль/л.

**Решение.** Согласно уравнению реакции на образование 0,06 моль  $\text{NO}_2$  расходуется 0,06 моль  $\text{NO}$  и 0,03 моль  $\text{O}_2$ , следовательно, их равновесные концентрации равны:

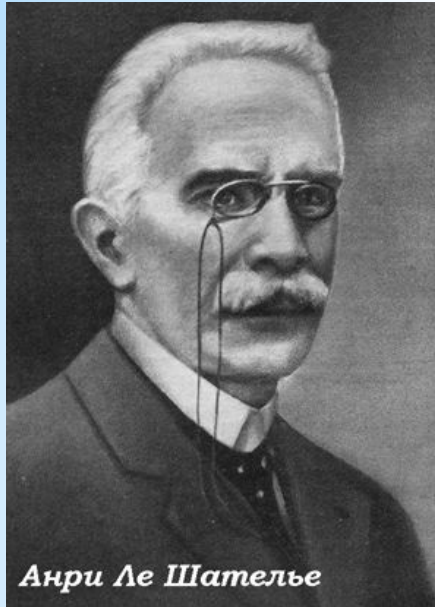
$$[\text{NO}] = 0,08 - 0,06 = 0,02 \text{ моль/л};$$

$$[\text{O}_2] = 0,08 - 0,03 = 0,05 \text{ моль/л}.$$

Подставим эти значения в выражение константы равновесия, получим:

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{(0,06)^2}{(0,02)^2 \cdot 0,05} = 1,8 \cdot 10^{-2}$$

# СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ



**(Принцип Ле  
Шателье)**

Занимался исследованием процессов воспламенения, горения, взрывов и детонации. Нашел условия синтеза аммиака (1901), рудничного газа.

В 1884 году сформулировал общий закон смещения химического равновесия.

**ЕСЛИ НА СИСТЕМУ, НАХОДЯЩУЮСЯ В СОСТОЯНИИ РАВНОВЕСИЯ ОКАЗАТЬ КАКОЕ-ЛИБО ВНЕШНЕЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ, ТО РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМЫ СМЕСТИТЬСЯ В СТОРОНУ ПРОТИВОПОЛОЖНУЮ ОКАЗАННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ.**

Увеличение **концентрации исходных веществ** смещает равновесие в сторону увеличения концентрации продуктов реакции. И наоборот.

**Влияние температуры:** увеличение температуры смещает равновесие в сторону того процесса, который сопровождается поглощением тепла.

Увеличение **давления** смещает равновесие в сторону уменьшения объема системы.

### Концентрация C



Увеличение  $[N_2 \text{ и } H_2]$   
 $V_{пр} > V_{обр} \rightarrow$

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + Q$$


$N_2$




Увеличение  $[NH_3]$   
 $\leftarrow V_{пр} < V_{обр}$

### Температура T

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + Q$$

$+Q$  — экзотермический процесс



$$2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2 - Q$$

$-Q$  — эндотермический процесс

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса

### Давление P






Увеличение давления



Уменьшение объема  $\rightarrow$   $2NH_3$   
 $\leftarrow$  Увеличение объема

1 объем 3 объема 2 объема

Уменьшение давления



—  $N_2$



—  $H_2$



—  $NH_3$

Повышение давления (P) смещает равновесие в сторону процесса, протекающего с уменьшением объема и числа молекул

# \*Каталитические реакции

**Катализ** – процесс изменения скорости химической реакции за счет введения в реакционную систему веществ, не входящих в состав продуктов реакции

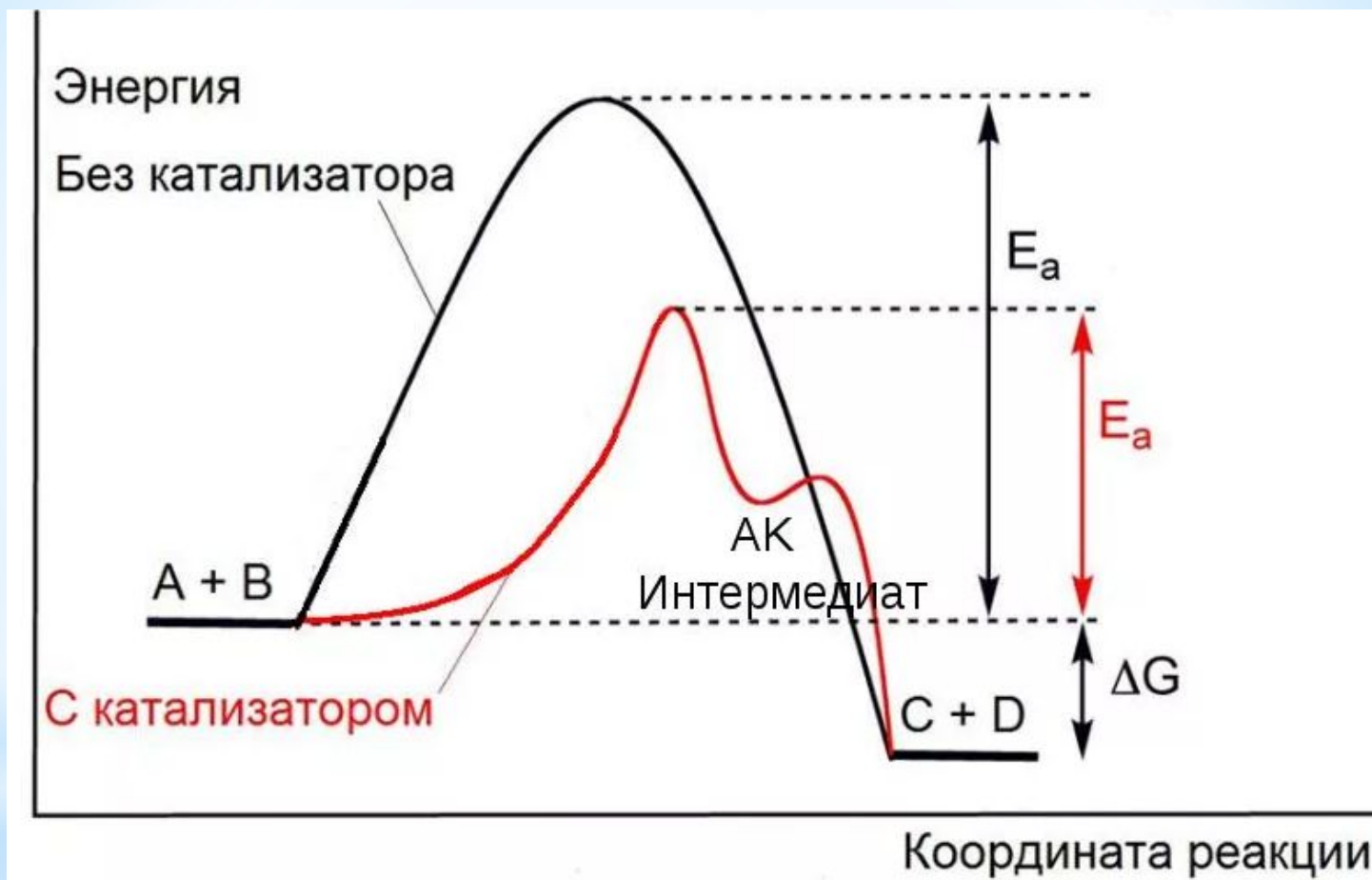
Реакции, проходящие с участием катализаторов называют **каталитическими**.

**Катализатор** это вещество, которое изменяет скорость химической реакции, но само при этом не расходуется.

Катализ обладает специфичностью:



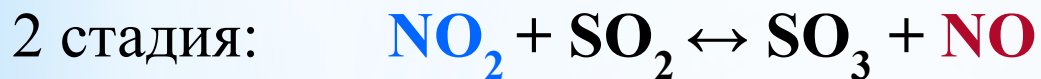
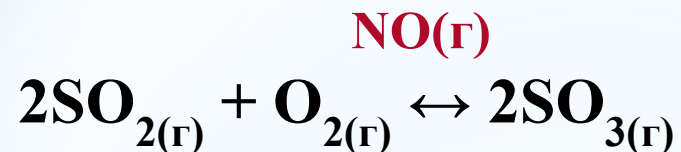
# Катализ с точки зрения энергии



Реакция ускоряется благодаря снижению  $E_a$

## \* ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИ

катализатор  
и реагент  
образуют  
одну фазу



$\text{NO}_2$  – промежуточное соединение

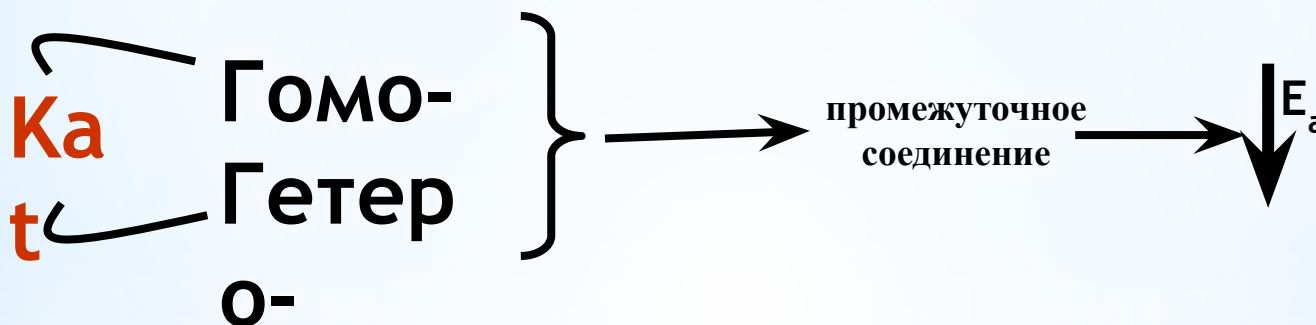
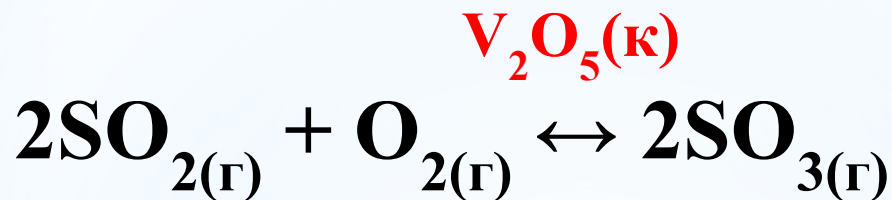
**Скорость химической реакции пропорциональна концентрации катализатора**

Явление гомогенного катализа объясняется теорией образования промежуточных соединений, согласно которой в присутствии катализатора реакция протекает с его участием в несколько стадий.



# ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

катализатор  
и реагент  
находятся  
в разных фазах



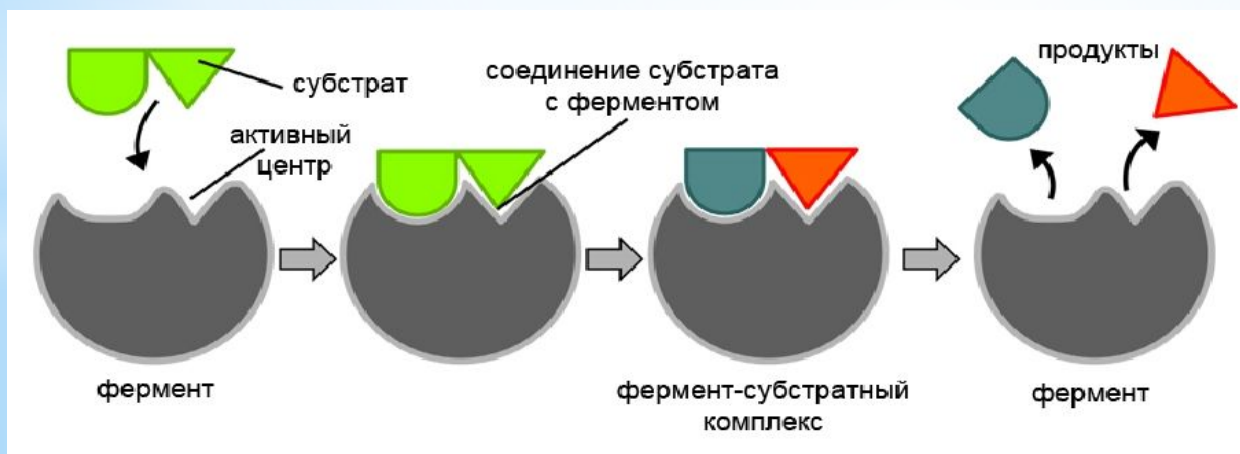
Механизм гетерогенного катализа заключается в адсорбции реагирующих веществ на поверхности катализатора (активных местах). Увеличение поверхностной концентрации приводит к увеличению скорости реакции.

# \* БИОКАТАЛИЗ

Ферментативные реакции – пример каталитических процессов



1. Присоединение субстрата (S) к ферменту (E) с образованием фермент-субстратного комплекса (E-S).
2. Преобразование фермент-субстратного комплекса в один или несколько переходных комплексов (E-X) за одну или несколько стадий.
3. Превращение переходного комплекса в комплекс фермент-продукт (E-P).
4. Отделение конечных продуктов от фермента.



# ОСОБЕННОСТИ ФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛИЗА:

1. Высокая каталитическая активность ферментов (в сотни раз активнее неорганических катализаторов).
2. Биокатализаторы в отличие от неорганических катализаторов имеют высокую специфичность (один фермент, как правило, катализирует одну биохимическую реакцию).
3. Необходимость создания специальных условий (даже небольшое изменение рН и температуры приводит к изменению каталитических свойств ферментов).

*Спасибо за внимание*